

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-330742

(43)Date of publication of application : 15.12.1998

(51)Int.Cl.

C09K 5/06

C08L 23/00

(21)Application number : 09-138711

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEM CORP

(22)Date of filing : 28.05.1997

(72)Inventor : YAMAZAKI MASANORI  
KAKIUCHI HIROYUKI

## (54) HEAT STORAGE MATERIAL COMPOSITION

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a heat storage material composition desirable for floor heating or hot-water supply simply and inexpensively by using an olefin copolymer produced by using a single site catalyst.

SOLUTION: This composition contains an olefin copolymer being desirably an ethylene and/or propylene copolymers produced by using a single site catalyst [e.g. bis(methylcyclopentadienyl) zirconium being a metallocene catalyst], desirably having a density of 0.925 g/cm<sup>3</sup> or below and a melting point of 60-110° C. The comonomer component is exemplified by ethylene, propylene, 1-butene, 1-hexene, 3-methyl-1-butene, 3-methyl-1-pentene, 4-methyl-1-pentene, a vinylcycloalkane, styrene or a cycloolefin. This copolymer has a narrow compositional distribution and has a large latent heat of melting at 110° C or below.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-330742

(43) 公開日 平成10年(1998)12月15日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

C 0 9 K 5/06

C 0 9 K 5/06

H

C 0 8 L 23/00

C 0 8 L 23/00

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平9-138711

(22) 出願日 平成9年(1997)5月28日

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 山崎 正典

茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号

三菱化学株式会社筑波研究所内

(72) 発明者 垣内 博行

茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号

三菱化学株式会社筑波研究所内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 暁司

(54) 【発明の名称】 蓄熱材組成物

(57) 【要約】

【課題】 床暖房や給湯用に好適な蓄熱材組成物の提供。

【解決手段】 シングルサイト触媒を用いて製造されたオレフィン共重合体を含有することを特徴とする蓄熱材組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 シングルサイト触媒を用いて製造されたオレフィン共重合体を含有することを特徴とする蓄熱材組成物。

【請求項2】 オレフィン共重合体が、密度が $0.925 \text{ g/cm}^3$ 以下であり、且つ融点が $60 \sim 110^\circ\text{C}$ であることを特徴とする請求項1に記載の蓄熱材組成物。

【請求項3】 オレフィン共重合体がエチレン系及び／又はプロピレン系共重合体であることを特徴とする請求項1又は2に記載の蓄熱材組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、蓄熱材組成物に関する。詳しくは、蓄熱材として特定のオレフィン共重合体を用いる蓄熱材組成物に関する。本発明の蓄熱材組成物は $60 \sim 110^\circ\text{C}$ に融点を有するので、床暖房や給湯用に好適である。

## 【0002】

【従来の技術】近年、潜熱型蓄熱材が装置の簡便さや蓄熱密度の観点から注目されている。潜熱型蓄熱材は、溶融凝固や結晶の変化等に基づく潜熱を利用するために、一定温度での熱の取り出しが可能で、温度帯に合わせた蓄熱材の開発や商品化が検討されている。中でも、給湯や床暖房といった分野では、 $60 \sim 100^\circ\text{C}$ 付近の蓄熱材が切望されている。

【0003】潜熱型蓄熱材には大別して無機水和塩等を用いる無機系蓄熱材とポリエチレン等を用いる有機系蓄熱材がある。無機系蓄熱材としては、比較的低温で相変化を起こす、氷、硫酸ナトリウム十水塩、塩化カルシウム六水塩、酢酸ナトリウム三水塩等の他に、 $80 \sim 100^\circ\text{C}$ で相変化を起こす、硝酸マグネシウム六水塩（融点 $89^\circ\text{C}$ ）、アンモニウム明ばん（融点 $94^\circ\text{C}$ ）等が従来から知られている。しかしながら、これら無機水和塩型の蓄熱材は金属に対する腐食性が大きく、適当な容器素材が無いばかりでなく、中には毒性を有するものもあり、取り扱いが非常に困難であるという問題点があった。一方、このような問題のない有機系蓄熱材としては、高密度ポリエチレンが知られているが、融点が $120 \sim 140^\circ\text{C}$ と高いため、これを $100^\circ\text{C}$ 以下にするためにエチレンと $\alpha$ -オレフィンとの共重合体、又はパラ

\*フィン或いはポリエチレングリコール等が提案されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、チーグラナッタ系触媒によるエチレンと $\alpha$ -オレフィンとの共重合体は、組成分布、分子量分布が大きく非常に熱を取り出しにくい。また、パラフィンやポリエチレングリコールでは融点は分子量により様々にコントロール可能であるが、融点幅をシャープにするために純度を上げることでコストがかかるといった問題点があった。本発明の目的は、床暖房や給湯といった快適な住環境を実現するために必要とされる蓄熱温度帯に対して特別な精製や修飾等を行う必要が無く、簡単で、安価な蓄熱材組成物を提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記事情に鑑み鋭意検討した結果、メタロセン触媒（シングルサイト触媒）を用いたオレフィン共重合体は、通常のマルチサイト触媒（チーグラナッタ触媒）による共重合体と比較して、分子量分布が比較的シャープで、組成分布が狭く、共重合体成分を適当に選択することにより、 $60 \sim 100^\circ\text{C}$ の間に融点を有するポリマーを調整することが可能であることを見出し、本発明を完成するに至った。即ち、本発明の要旨は、シングルサイト触媒を用いて製造されたオレフィン共重合体を含有することを特徴とする蓄熱材組成物、にある。以下、本発明を詳細に説明する。

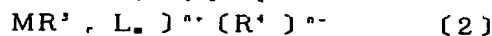
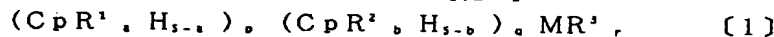
## 【0006】

## 【発明の実施の形態】

（シングルサイト触媒）本発明の蓄熱材であるオレフィン共重合体の製造に用いられるシングルサイト触媒とは置換されていても良い一個又は二個のシクロペンタジエニル系配位子、即ち、置換基が結合して結合環を形成しても良い一個又は二個のシクロペンタジエニル環含有配位子と長周期表の3、4、5、6族の遷移金属からなる有機金属化合物、或いはそれらのカチオン錯体である。かかるシングルサイト触媒としては、下記一般式〔1〕又は〔2〕で表される化合物である。

## 【0007】

## 〔化1〕



【0008】〔式〔1〕及び〔2〕中、 $\text{CpR}^1, \text{H}_{1.5}$ 、及び $\text{CpR}^2, \text{H}_{1.5}$ は、シクロペンタジエニル（Cp）基の誘導体を示し、 $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ は炭素数1～20の置換されていても良い炭化水素基、ケイ素含有置換基、リン含有置換基、窒素含有置換基又は酸素含有置換基を示し、各々同一でも異なっていても良く、また、 $\text{R}^1$ と $\text{R}^2$ は、互いに結合して架橋基を形成しても良

く、更に $\text{R}^1$ 同志、又は $\text{R}^2$ 同志で互いに結合して環を形成しても良く、 $\text{R}^3$ は炭素数1～20の置換されていても良い炭化水素基、水素、ハロゲン、ケイ素含有置換基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、又はチオアルコキシ基を示し、また、 $\text{R}^3$ は、 $\text{R}^1$ 若しくは $\text{R}^2$ 又はCpと結合しても良く、更に、 $\text{R}^3$ が相互に結合して二座配位子を形成しても良く、Mは周期律表第

3、4、5、6族の原子を示し、Lは電氣的に中性な配位子、mはその個数で0以上の整数を示し、 $[R^*]^-$ はカチオンを中和する一個又は二個以上のアニオンを示す。a、bは0~5の整数であり、また、p、q、rは、Mの価数をVとしたときにシングルサイト触媒の遷移金属化合物が式〔1〕の場合には、 $p+q+r=V$ を満たす0又は正の整数であり、式〔2〕の場合には、 $p+q+r=V-n$ を満たす0又は正の整数である〕

【0009】 $R^1$  及び $R^2$  の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、 $t$ -ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等のアルキル基、フェニル基、 $p$ -トリル基、 $o$ -トリル基、 $m$ -トリル基等のアリール基、フルオロメチル基、フルオロエチル基、フルオロフェニル基、クロロメチル基、クロロエチル基、クロロフェニル基、ブロモメチル基、ブロモエチル基、ブロモフェニル基、ヨードメチル基、ヨードエチル基、ヨードフェニル基等のハロ置換炭化水素基、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリフェニルシリル基等のケイ素含有置換基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、 $t$ -ブトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基、メチルフェノキシ基、ペンタメチルフェノキシ基、 $p$ -トリルオキシ基、 $m$ -トリルオキシ基、 $o$ -トリルオキシ基等のアリールオキシ基等が挙げられる。これらの中、好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、 $t$ -ブチル基等の炭素数1~4のアルキル基、トリメチルシリル基、メトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基等のアリールオキシ基等である。

【0010】また、 $R^1$  と $R^2$  とが互いに結合して形成された架橋基の具体例としては、メチレン基、エチレン基のようなアルキレン基、エチリデン基、プロピリデン基、イソプロピリデン基、フェニルメチリデン基、ジフェニルメチリデン基のようなアルキリデン基、ジメチルシリレン基、ジエチルシリレン基、ジプロピルシリレン基、ジイソプロピルシリレン基、ジフェニルシリレン基、メチルエチルシリレン基、メチルフェニルシリレン基、メチルイソプロピルシリレン基、メチル- $t$ -ブチルシリレン基のようなケイ素含有架橋基、ジメチルゲルミレン基、ジエチルゲルミレン基、ジプロピルゲルミレン基、ジイソプロピルゲルミレン基、ジフェニルゲルミレン基、メチルエチルゲルミレン基、メチルフェニルゲルミレン基、メチルイソプロピルゲルミレン基、メチル- $t$ -ブチルゲルミレン基のようなゲルマニウム含有架橋基等、アミノ基等、ホスフェニル基等が挙げられる。更に $R^1$  同志、又は $R^2$  同志で互いに結合して形成された環の具体例として、インデニル基、テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基、オクタヒドロフルオレニル

基等が好ましく挙げられ、これらは置換されていても良い。

【0011】 $R^1$  の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、 $t$ -ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等のアルキル基、フェニル基、 $p$ -トリル基、 $o$ -トリル基、 $m$ -トリル基等のアリール基、フルオロメチル基、フルオロエチル基、フルオロフェニル基、クロロメチル基、クロロエチル基、クロロフェニル基、ブロモメチル基、ブロモエチル基、ブロモフェニル基、ヨードメチル基、ヨードエチル基、ヨードフェニル基等のハロ置換炭化水素基、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリフェニルシリル基等のケイ素含有置換基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、 $t$ -ブトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基、メチルフェノキシ基、ペンタメチルフェノキシ基、 $p$ -トリルオキシ基、 $m$ -トリルオキシ基、 $o$ -トリルオキシ基等のアリールオキシ基、ジメチルアミド基、ジエチルアミド基、ジプロピルアミド基、エチル- $t$ -ブチルアミド基、ジイソプロピルアミド基、エチル- $t$ -ブチルアミド基、ビス(トリメチルシリル)アミド基等のアミド基、メチルチオアルコキシ基、エチルチオアルコキシ基、プロピルチオアルコキシ基、ブチルチオアルコキシ基、 $t$ -ブチルチオアルコキシ基、フェニルチオアルコキシ基等のチオアルコキシ基が挙げられる。これらの中、好ましくは水素、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、フェニル基、塩素等のハロゲン、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ジメチルアミド基、メチルチオアルコキシ基が挙げられ、水素、メチル基、塩素が特に好ましい。

【0012】また、 $R^1$  がCpと結合した具体例としては、 $CpH_n$  ( $CH_2$ ) $_n$ O- ( $1 \leq n \leq 5$ )、 $CpMe_n$  ( $CH_2$ ) $_n$ O- ( $1 \leq n \leq 5$ )、 $CpH_n$  (Me, Si) ( $t$ -Bu)N-,  $Cp$  (Me, (Me, Si) ( $t$ -Bu)N-等 (Cpはシクロペンタジエニル基、Meはメチル基、Buはブチル基を示す) が挙げられる。更に、 $R^1$  が相互に結合して形成された二座配位子の具体例としては、 $-OCH_2$  O-,  $-OCH_2$  CH<sub>2</sub> O-,  $-O$  ( $o$ -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) O-等が挙げられる。

【0013】Mの具体例としては、スカンジウム、イットリウム、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウム、アクチニウム、トリウム、プロトアクチニウム、ウラン、チタニウム、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン等が挙げ

ジクロペンタジエニル) ジルコニウム二水素化物、ビス  
(トリフルオロメチルシクロペンタジエニル) ジルコニ  
ウムジクロライド、ビス(トリフルオロメチルシクロペ  
ンタジエニル) ジルコニウムジメチル、ビス(トリフル  
オロメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウム二水素  
化物、イソプロピリデン-ビス(インデニル) ジルコニ  
ウムジクロライド、イソプロピリデン-ビス(インデニ  
ル) ジルコニウムジメチル、イソプロピリデン-ビス  
(インデニル) ジルコニウム二水素化物、ペンタメチル  
シクロペンタジエニル(シクロペンタジエニル) ジルコ  
ニウムジクロライド、ペンタメチルシクロペンタジエニ  
ル(シクロペンタジエニル) ジルコニウムジメチル、ペ  
ンタメチルシクロペンタジエニル(シクロペンタジエニ  
ル) ジルコニウム二水素化物、エチルテトラメチルシク  
ロペンタジエニル(シクロペンタジエニル) ジルコニウ  
ム二水素化物、イソプロピリデン(シクロペンタジエニ  
ル)(フルオレニル) ジルコニウムジクロライド、イソ  
プロピリデン(シクロペンタジエニル)(フルオレニ  
ル) ジルコニウムジメチル、ジメチルシリル(シクロペ  
ンタジエニル)(フルオレニル) ジルコニウムジメチ  
ル、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(フル  
オレニル) ジルコニウム二水素化物、ビス(シクロペン  
タジエニル) ジルコニウムジクロライド、ビス(シクロ  
ペンタジエニル) ジルコニウムジメチル、ビス(シクロ  
ペンタジエニル) ジルコニウムジエチル、ビス(シクロ  
ペンタジエニル) ジルコニウムジプロピル、ビス(シク  
ロペンタジエニル) ジルコニウムジフェニル、メチルシ  
クロペンタジエニル(シクロペンタジエニル) ジルコ  
ニウムジクロライド、エチルシクロペンタジエニル(シク  
ロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、メチル  
シクロペンタジエニル(シクロペンタジエニル) ジルコ  
ニウムジメチル、エチルシクロペンタジエニル(シクロ  
ペンタジエニル) ジルコニウムジメチル、メチルシクロ  
ペンタジエニル(シクロペンタジエニル) ジルコニウム  
二水素化物、エチルシクロペンタジエニル(シクロペン  
タジエニル) ジルコニウム二水素化物、ジメチルシクロ  
ペンタジエニル(シクロペンタジエニル) ジルコニウム  
ジクロライド、トリメチルシクロペンタジエニル(シク  
ロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、テトラ  
メチルシクロペンタジエニル(シクロペンタジエニル)  
ジルコニウムジクロライド、ビス(ペンタメチルシクロ  
ペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、テトラメ  
チルシクロペンタジエニル(シクロペンタジエニル) ジ  
ルコニウムジクロライド、インデニル(シクロペンタジ  
エニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシクロペ  
ンタジエニル(シクロペンタジエニル) ジルコニウムジ  
メチル、トリメチルシクロペンタジエニル(シクロペン  
タジエニル) ジルコニウムジメチル、テトラメチルシク  
ロペンタジエニル(シクロペンタジエニル) ジルコニウ  
ムジメチル、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニ

10

20

30

40

50

ル) ジルコニウムジメチル、エチルテトラメチルシクロペンタジエニル (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジメチル、インデニル (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジメチル、ジメチルシクロペンタジエニル (シクロペンタジエニル) ジルコニウム二水素化物、トリメチルシクロペンタジエニル (シクロペンタジエニル) ジルコニウム二水素化物、ビス (ペンタメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウム二水素化物、インデニル (シクロペンタジエニル) ジルコニウム二水素化物、トリメチルシリルシクロペンタジエニル (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジメチル、トリメチルシリルシクロペンタジエニル (シクロペンタジエニル) ジルコニウム二水素化物、トリフルオロメチルシクロペンタジエニル (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、トリフルオロメチルシクロペンタジエニル (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジメチル、トリフルオロメチルシクロペンタジエニル (シクロペンタジエニル) ジルコニウム二水素化物、ビス (シクロペンタジエニル) (トリメチルシリル) (メチル) ジルコニウム、ビス (シクロペンタジエニル) (トリフェニルシリル) (メチル) ジルコニウム、ビス (シクロペンタジエニル) [トリス (トリメチルシリル) シリル] (メチル) ジルコニウム、ビス (シクロペンタジエニル) [ビス (メチルシリル) シリル] (メチル) ジルコニウム、ビス (シクロペンタジエニル) (トリメチルシリル) (トリメチルシリルメチル) ジルコニウム、ビス (シクロペンタジエニル) (トリメチルシリル) (ペンジル) ジルコニウム、メチレンービス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、エチレンービス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、イソプロピリデンービス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリルービス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、メチレンービス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジメチル、エチレンービス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジメチル、イソプロピリデンービス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジメチル、ジメチルシリルービス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジメチル、メチレンービス (シクロペンタジエニル) ジルコニウム二水素化物、エチレンービス (シクロペンタジエニル) ジルコニウム二水素化物、イソプロピリデンービス (シクロペンタジエニル) ジルコニウム二水素化物、ジメチルシリルービス (シクロペンタジエニル) ジルコニウム二水素化物、ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムビス (メタンスルホナト)、ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムビス (p-トルエンスルホナト)、ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムビス (トリフルオロメタンスルホナト)、ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムトリフルオロメタンスルホナトクロライド、ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムビス (ベンゼンスルホナ

ト)、ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムビス (ペンタフルオロベンゼンスルホナト)、ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムベンゼンスルホナトクロライド、ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウム (エトキシ) トリフルオロメタンスルホナト、ビス (テトラメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムビス (トリフルオロメタンスルホナト)、ビス (インデニル) ジルコニウムビス (トリフルオロメタンスルホナト)、エチレンビス (インデニル) ジルコニウムビス (トリフルオロメタンスルホナト)、イソプロピリデンービス (インデニル) ジルコニウムビス (トリフルオロメタンスルホナト)、(第三級ブチルアミン) ジメチル (テトラメチルシクロペンタジエニル) シランジベンジルジルコニウム、(第三級ブチルアミド) ジメチル (2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンタジエニル) シランジベンジルジルコニウム、インデニルジルコニウムトリス (ジメチルアミド)、インデニルジルコニウムトリス (ジエチルアミド)、インデニルジルコニウムトリス (ジ-n-プロピルアミド)、シクロペンタジエニルジルコニウムトリス (ジメチルアミド)、メチルシクロペンタジエニルジルコニウムトリス (ジメチルアミド)、(第三級ブチルアミド) (テトラメチルシクロペンタジエニル) -1, 2-エタンジイルジルコニウムジクロライド、(メチルアミド) - (テトラメチルシクロペンタジエニル) -1, 2-エタンジイルジルコニウムジクロライド、(エチルアミド) (テトラメチルシクロペンタジエニル) メチレンジルコニウムジクロライド、(第三級ブチルアミド) ジメチル (テトラメチルシクロペンタジエニル) シランジルコニウムジクロライド、(ベンジルアミド) ジメチル (テトラメチルシクロペンタジエニル) シランジルコニウムジクロライド、(フェニルホスフィド) ジメチル (テトラメチルシクロペンタジエニル) シランジルコニウムジベンジル、(フェニルアミド) ジメチル (テトラメチルシクロペンタジエニル) シランジルコニウムジクロライド、(2-メトキシフェニルアミド) ジメチル (テトラメチルシクロペンタジエニル) シランジルコニウムジクロライド、(4-フルオロフェニルアミド) ジメチル (テトラメチルシクロペンタジエニル) シランジルコニウムジクロライド、((2, 6-ジ(1-メチルエチル) フェニル) アミド) ジメチル (テトラメチルシクロペンタジエニル) アミドジルコニウムジクロライド等である。  
【0017】また、一般式〔2〕に相当するものとしては、ビス (メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウム (クロライド) (テトラフェニルボレート) テトラヒドロフラン錯体、ビス (エチルシクロペンタジエニル) ジルコニウム (クロライド) (テトラフェニルボレート) テトラヒドロフラン錯体、ビス (メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウム (メチル) (テトラフェニルボレート) テトラヒドロフラン錯体、ビス (エチルシクロペ

[illegible]

10

20

30

40

50

[illegible]

50

コニウム（テトラフェニルボレート）テトラヒドロフ  
 ラン錯体、ビス（シクロペンタジエニル）（ベンジル）ジ  
 ルコニウム（テトラフェニルボレート）テトラヒドロフ  
 ラン錯体、メチレンービス（シクロペンタジエニル）ジ  
 ルコニウム（クロライド）（テトラフェニルボレート）  
 テトラヒドロフラン錯体、エチレンービス（シクロペン  
 タジエニル）ジルコニウム（クロライド）（テトラフェ  
 ニルボレート）テトラヒドロフラン錯体、イソプロピリ  
 デンービス（シクロペンタジエニル）ジルコニウム（ク  
 ロライド）（テトラフェニルボレート）テトラヒドロフ  
 ラン錯体、ジメチルシリルービス（シクロペンタジエニ  
 ル）ジルコニウム（クロライド）（テトラフェニルボレ  
 ート）テトラヒドロフラン錯体、メチレンービス（シク  
 ロペンタジエニル）ジルコニウム（メチル）（テトラフ  
 エニルボレート）テトラヒドロフラン錯体、エチレンー  
 ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウム（メチル）  
 （テトラフェニルボレート）テトラヒドロフラン錯体、  
 イソプロピリデンービス（シクロペンタジエニル）ジ  
 ルコニウム（メチル）（テトラフェニルボレート）テトラ  
 ヒドロフラン錯体、ジメチルシリルービス（シクロペン  
 タジエニル）ジルコニウム（メチル）（テトラフェニル  
 ボレート）テトラヒドロフラン錯体、メチレンービス  
 （シクロペンタジエニル）ジルコニウム（ヒドリド）  
 （テトラフェニルボレート）テトラヒドロフラン錯体、  
 エチレンービス（シクロペンタジエニル）ジルコニウム  
 （ヒドリド）（テトラフェニルボレート）テトラヒドロ  
 フラン錯体、イソプロピリデンービス（シクロペンタジ  
 エニル）ジルコニウム（ヒドリド）（テトラフェニルボ  
 レート）テトラヒドロフラン錯体、ジメチルシリルー  
 ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウム（ヒドリド）  
 （テトラフェニルボレート）テトラヒドロフラン錯体、  
 ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウム（メタンス  
 ルホナト）（テトラフェニルボレート）テトラヒドロフ  
 ラン錯体、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウム  
 （p-トルエンシルホナト）（テトラフェニルボレ  
 ート）テトラヒドロフラン錯体、ビス（シクロペンタジ  
 エニル）ジルコニウム（トリフルオロメタンスルホナト）  
 （テトラフェニルボレート）テトラヒドロフラン錯体、  
 ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウム（ベンゼン  
 スルホナト）（テトラフェニルボレート）テトラヒドロ  
 フラン錯体、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウ  
 ム（ペンタフルオロベンゼンシルホナト）（テトラフェ  
 ニルボレート）テトラヒドロフラン錯体、ビス（テトラ  
 メチルシクロペンタジエニル）（トリフルオロメタンス  
 ルホナト）（テトラフェニルボレート）テトラヒドロフ  
 ラン錯体、ビス（インデニル）ジルコニウム（トリフル  
 オロメタンスルホナト）（テトラフェニルボレート）テ  
 トラヒドロフラン錯体、エチレンビス（インデニル）ジ  
 ルコニウム（トリフルオロメタンスルホナト）（テトラ  
 フェニルボレート）テトラヒドロフラン錯体、イソプロ



ビリデンービス（インデニル）ジルコニウム（トリフルオロメタンスルホナト）（テトラフェニルボレート）テトラヒドロフラン錯体等が挙げられる。また、チタニウム化合物、ハフニウム化合物の他第3、4、5、6族金属化合物についても上記と同様の化合物が挙げられる。更にこれらの化合物の混合物を用いても良い。

【0018】（オレフィン共重合体）本発明に用いられるオレフィン共重合体は前記シングルサイト触媒を用いて製造されたものであれば特に限定はされないが、これを床暖房や給湯用の蓄熱材として用いるためには、共重合体の密度が $0.925\text{ g/cm}^3$ 以下且つ融点が $60\sim 110^\circ\text{C}$ であるものが好ましく、また、共重合体の中、エチレン系共重合体及びプロピレン系共重合体が好ましい。この場合の共重合体成分としてはエチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、ビニルシクロアルカン、スチレン、環状オレフィン等が挙げられる。

【0019】（その他添加剤）本発明の蓄熱材組成物には使用目的に応じてシングルサイト触媒によって生成したポリマー以外に公知の蓄熱材、パラフィン、グリセリン等の低分子化合物、ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール、架橋ポリスチレン、フッ素樹脂等の高分子、水不溶性吸水性樹脂、カルボキシメチルセルロース、アルギン酸ナトリウム、微粉シリカ等の粘度調整剤、一般的な酸化防止剤、クロム酸塩、ポリリン酸塩、亜硝酸ナトリウム等の金属腐食防止剤等を本発明の効果を損なわない範囲において適宜添加しても良い。

【0020】（使用方法）本発明の蓄熱材組成物の使用方法としては、例えば、蓄熱容器に蓄熱材組成物を充填するカプセル型、蓄熱容器を使用しないマイクロカプセル型等があげられる。カプセル型は蓄熱材組成物をカプセル等の蓄熱容器に注入し、蓄熱容器を密封することにより得られる。カプセル材質は使用温度範囲で変形、溶解しない材質であれば特に制限はなく、例えば、ステンレス、アルミニウム等の金属、ガラス、ポリカーボネート等のエンジニアリングプラスチック等が挙げられる。

【0021】カプセルの形状は、特に限定されず、例えば球状、板状、パイプ状、くびれ筒状、双子球状、波板状等が挙げられ、用途に応じて適宜選択される。マイクロカプセル型は、微細な蓄熱材の粒子又はその集合体を使用温度範囲で溶解、劣化しない樹脂の被膜で覆ったもので、カプセル型に比べ表面積が極めて大きくなるので

熱伝達効率が高いという利点がある。

【0022】また、ポリエチレンの表面を電子線等で架橋して使用することもできる。蓄熱システムにおいては、カプセルやマイクロカプセルの廻りを熱媒体が流れ、カプセルやマイクロカプセルを被膜する樹脂が熱交換機の役目を果たし、蓄熱放熱が行われる。熱媒体としては水、水蒸気、エチレングリコール、シリコンオイル、空気等が挙げられる。

【0023】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に詳細するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

実施例1

メタロセン触媒を用いたエチレン系共重合体としてはExxon社製のEXACT（グレード3031、LDPE）をそのまま用いた。共重合体の融解熱は、共重合体を10mg秤量し、アルミニウムの簡易密閉セルに封入し、示差走査熱量計（セイコー電子工業社製、DSC220）で $-10\sim 170^\circ\text{C}$ まで $100^\circ\text{C}/\text{分}$ で昇温、5分保持した後、 $5^\circ\text{C}/\text{分}$ で $-10^\circ\text{C}$ まで降温して結晶化温度（ピークトップ）を測定した。また、 $-10^\circ\text{C}$ から更に $170^\circ\text{C}$ まで $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で昇温して融解温度（ピークトップ）、融解潜熱を測定した。密度の測定は、市販品を乾燥後、密度勾配管法にて測定した。結果を表-1に示す。また、ジクロロメタンを溶媒として温度を変化させて共重合体を抽出し、その抽出曲線から組成分布の目安とした。結果を図-1に示す。

【0024】実施例2

EXACTのグレードを3030とした以外は実施例1と同様に行った。

実施例3

EXACTのグレードを4051とした以外は実施例1と同様に行った。

比較例1

実施例1におけるEXACTの替りにチーグラナッタ触媒を用いて作製したエチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体（例えば、三井石油化学社製ULTZEX1020L）を用いた以外は実施例1と同様に行った。尚、共重合組成比は実施例2のEXACT3030と同じである。

【0025】

【表1】

表-1

	融点 (°C)	融解熱 (J/g)	110°C以下 融解熱(J/g)	結晶化温度 (°C)	密度 (g/cm <sup>3</sup> )
実施例1	97.8	95.1	95.1	82.1	0.905
実施例2	102.0	110.3	110.3	89.5	0.910
実施例3	89.9	87.0	87.0	73.2	0.895
比較例1	100/116/122	120.6	60.0	102/90/59	0.910

【0026】

【発明の効果】表-1、図-1より本発明によれば、シングルサイト触媒により合成された共重合体が融点を60〜110°Cにコントロール可能で、この温度範囲における蓄熱材組成物として使用可能であることがわかる。また、マルチサイト触媒により合成された共重合体と比較して組成分布が小さく、且つ110°C以下での融解潜熱も大きいため、床暖房や給湯目的に用いる場合に有効\*

\*である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例、比較例の抽出曲線を示す。

【符号の説明】

- 1 実施例1
- 2 実施例2
- 3 実施例3
- 4 比較例1

【図1】

